

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ В РАМКАХ МЕТОДА ВАРИАЦИИ ПАРНЫХ КЛАСТЕРОВ

Ефимова Е.Д.

Руководитель - доцент, к.ф.-м.н. Русаков Г.М.

ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург

kapitu@mail.ru

Целью работы был расчет фазовых диаграмм двойных систем с ограниченной растворимостью компонентов и плавлением в рамках термодинамической модели, основанной на концепции неравновесного термодинамического потенциала и использующей приближение вариации парных кластеров. Удельный неравновесный термодинамический потенциал двойного сплава $G(c, T, \varphi)$ моделируется как сумма избыточной свободной энергии раствора с положительной энергией (энтальпией) смешения ε и полиномиального выражения от скалярного параметра порядка φ :

$$G(c, T, \varphi) = G_{pcv}(c, T) + G_{add}(c, T, \varphi),$$

$$G_{pcv}(c, T) = \varepsilon \frac{z}{2} y_{pcv} - TS_{pcv},$$

$$S_{pcv}(c) = (z-1)[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] -$$

$$- \frac{z}{2} [2y_{pcv} \ln y_{pcv} + (c - y_{pcv}) \ln(c - y_{pcv}) + (1 - c - y_{pcv}) \ln(1 - c - y_{pcv})]$$

$$y_{pcv} = \frac{1}{2(1 - \exp(\frac{\varepsilon}{T}))} (1 + \sqrt{1 - 4(1 - \exp(\frac{\varepsilon}{T}))c(1-c)})$$



Последнее слагаемое описывает фазовый переход первого рода на некоторой линии, заданной условием $\mu(c, T) = 1/2$, в плоскости температура-концентрация. Таким образом, эта линия является бинодалью двух возможных фаз сплава с замороженным случайным размещением атомов и делит его температурно-концентрационную плоскость на две части: область с равновесным значением $\varphi = 0$ (симметричная фаза) и область с равновесным значением $\varphi = 1$ (несимметричная фаза). Параметр порядка данной модели φ может быть интерпретирован как маркер двух соответствующих состояний

гомогенного раствора с подавленным расслоением (распадом). Удельные свободные энергии $G_{\varphi=0}(c,T)$ и $G_{\varphi=1}(c,T)$ для этих фаз модели имеют вид:

$$G_{\varphi=0}(c,T) = G_{pcv}(c,T),$$

$$G_{\varphi=1}(c,T) = G_{pcv}(c,T) + g(2p(c,T) - 1).$$

В приложении модели к плавлению естественно связать симметричную фазу с жидким состоянием, а несимметричную фазу с кристаллическим. Для «запуска» модели нужно конкретизировать функциональный вид выражения $p(c,T)$. При моделировании сплава с эвтектическим и перитектическим плавлением в простейшем варианте функция $p(c,T)$ может быть задана соотношением $p(c,T) = 1/2 + a[T - [T_1 + (c_0 - c)^2(T_2 - T_1)]]$ и $p(c,T) = 1/2 + a[T - [T_1 + c(T_2 - T_1)]]$ соответственно. Условие $p(c,T) = 1/2$ определяет границу равновесного существования жидкой и твердой фаз на температурно-концентрационной плоскости сплава с подавленным расслоением: для первого вида плавления в виде параболы с вершиной в точке (c_0, T_1) , что проиллюстрировано на рис.1; для второго - в виде наклонной прямой, пересекающей координатные оси в точках $(0, T_1)$ и $(1, T_2)$, как показано на рис.2.

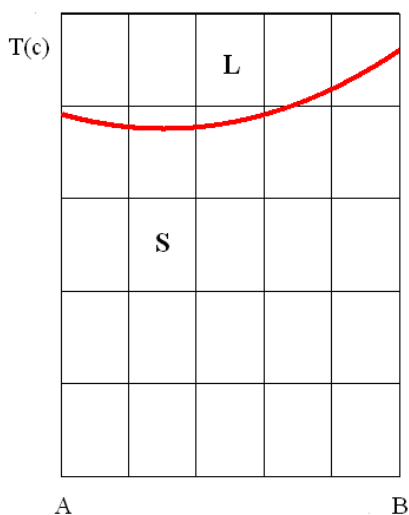


Рис. 1

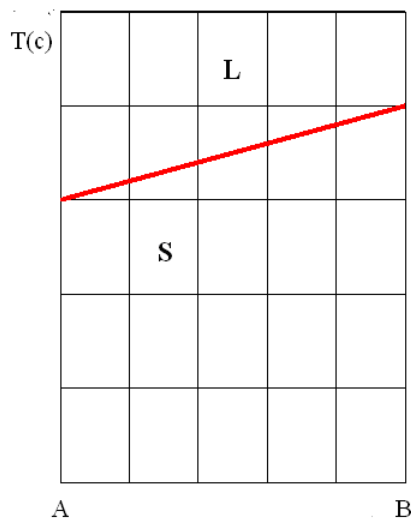


Рис. 2

После фиксации указанных выше параметров, для двух рассматриваемых случаев, в термодинамическом потенциале модели остаются три параметра. Энергия смешения ε , которая пропорциональна температуре Курнакова и задается в следующем виде:

$$\varepsilon = -T_{\kappa} \left(2 \ln \left(1 - \frac{2}{z} \right) \right).$$

Второй параметр – это безразмерная величина $\tilde{g} = ga$, которая задает половину скачка энтропии при плавлении. Согласно известному эмпирическому правилу скачок энтропии на атом при плавлении металлов близок к единице ($\Delta S \approx 1$), поэтому параметр \tilde{g} всегда принимался равным 0,5.

Третий параметр – это координационное число z . В данной работе модель была использована для расчетов фазовых диаграмм бинарных систем, компоненты которых имеют изоморфные ОЦК решетки. Поэтому число z принималось равным 8.

Варьируя единственный нефиксированный параметр модели ε , в рамках стандартной процедуры расчета равновесия фаз в сплавах удается получить по три различных типа равновесных фазовых диаграмм (ФД) температура-состав для двух типов плавления двойных систем.

1. ФД состояния системы с перегибом двухфазной области равновесия жидкой и твердой фаз и ограниченной растворимостью компонентов в области низких температур.

2. ФД с эвтектическим превращением и ограниченными твердыми растворами.

3. ФД с двумя тройными равновесиями - монотектическим и эвтектическим.

4. ФД состояния системы с «сигарообразной» областью равновесия жидкой и твердой фаз и расслоением твердого раствора при низких температурах.

5. ФД состояния системы с перитектическим превращением.

6. ФД состояния системы с двумя тройными равновесиями - монотектическим и перитектическим.

Полученные фазовые диаграммы были сопоставлены с рассчитанными нами ранее диаграммами, которые были получены с помощью подобной модели, использующей приближение регулярного раствора. Таким образом, в рамках данного более точного с точки зрения статистической механики подхода удастся получить все основные типы фазовых диаграмм бинарных систем с ограниченной растворимостью компонентов.